

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/031378 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 11/02,
2/74

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10579

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2002 (18.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 49 347.9 6. Oktober 2001 (06.10.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: BELLER, Matthias [DE/DE]; Kliffstrasse 11,
18211 Nienhagen (DE). JACKSTELL, Ralf [DE/DE];
Marienstrasse 13, 27476 Cuxhaven (DE). KLEIN, Hol-
ger [DE/DE]; Mozartstrasse 33, 18069 Rostock (DE).
RÖTTGER, Dirk [DE/DE]; Westerholter Weg 67,
45657 Recklinghausen (DE). MASCHMEYER, Dietrich
[DE/DE]; Wickingstrasse 5 a, 45657 Recklinghausen
(DE). SANTIAGO FERNANDEZ, Silvia [ES/DE];
Beckerstrasse 121, 46047 Oberhausen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFIN-
CHEMIE GMBH; Intellectual Property Management,
Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF 1-OCTENE BY REDUCTIVE TELOMERISATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1-OCTEN DURCH REDUKTIVE TELOMERISATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of 1-octene by telomerisation of 1,3-butadiene with a reducing agent in the presence of a telomerisation catalyst and partial hydrogenation of the octadiene obtained thus.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Octen durch Telomerisation von 1,3-Butadien mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Telomerisationskatalysators und partielle Hydrierung des so erhaltenen Octadiens.



WO 03/031378 A1

Verfahren zur Herstellung von 1-Octen durch reduktive Telomerisation

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Octen durch Telomerisation von 1,3-Butadien mit einem Reduktionsmittel in Gegenwart eines Telomerisationskatalysators und
5 partielle Hydrierung des so erhaltenen Octadiens.

1-Octen wird in großen Mengen in der Produktion verschiedener chemischer Produkte eingesetzt. Beispielsweise werden oberflächenaktive Stoffe, Weichmacher, Schmierstoffe und Polymere aus 1-Octen hergestellt. Ein großes Einsatzgebiet ist weiterhin die Verwendung als
10 Comonomer in Polymeren, insbesondere in Polyethylen.

Nahezu alle zur Zeit kommerziell genutzten Verfahren zur Produktion von 1-Octen basieren auf dem Rohstoff Ethen. Ethen wird oligomerisiert und man erhält ein Produktspektrum von α -Olefinen als Hauptprodukte. Bei passender Wahl von Katalysator und Prozessbedingungen kann die Menge an 1-Octen im Produkt optimiert werden und liegt dann bei ca. 25 %. Neben
15 diesen Verfahren, mit denen die Hauptmenge an 1-Octen produziert wird, hat die Isolierung des 1-Octens aus dem Produktspektrum der Fischer-Tropsch-Reaktion eine gewisse Bedeutung erlangt.

In der Literatur sind neben den auf Ethen basierenden Prozessen auch Verfahren bekannt, die
20 1,3-Butadien als Rohstoff zur Herstellung von 1-Octen einsetzen. 1-Octen ist aber nicht direkt, beispielsweise über eine Dimerisierung, aus Butadien erhältlich, sondern wird nach mehreren Prozessschritten erhalten. Üblicherweise wird dabei 1,3-Butadien mit einem Telogen katalytisch zu einem Telomer umgesetzt, dies ganz oder partiell hydriert und anschließend einer Spaltungsreaktion zum gewünschten 1-Octen unterzogen.

25 So beschreibt die Patentanmeldung WO 92/10450 ein Verfahren, bei dem 1,3-Butadien vorzugsweise mit Methanol oder Ethanol zu einem 2,7-Octadienylether umgesetzt wird, der nach Hydrierung zum Octylether zum 1-Octen gespalten wird. In EP-A-0 440 995 wird ein analoger Weg beschritten, die Umsetzung erfolgt im ersten Schritt aber mit einer Carbonsäure.
30 Gemeinsam ist den Verfahren der erste Prozessschritt, den man allgemein als Telomerisation bezeichnet. Bei der Telomerisation wird allgemein ein Telogen (in EP-A-0 440 995 die Carbonsäure) mit einem Taxogen (1,3-Butadien, 2 Äquivalente) zu einem Telomer umgesetzt.

- Verfahren zur katalytischen Herstellung von 1,7-Octadienen aus 1,3-Butadien sind ebenfalls in der Literatur beschrieben. So offenbaren EP 12475 und EP 12472 ein Verfahren zur Herstellung von 1,7-Octadien, bei dem Butadien in Gegenwart von Organophosphoniten und Palladium, optional mit weiteren Liganden reduktiv mit Ameisensäure oder Formiaten zu 1,7-Octadien umgesetzt wird. Ein ähnliches Verfahren beschreiben Raffia et al. in J. Organometal. Chem. 55 (1973), 405-407 mit Triphenylphosphin bzw. Pittmann et al (J. Mol. Chem. 15 (1982) 377-381) mit Triethylphosphin und Triethylamin als Liganden für Palladium. Die Herstellung eines 1-Olefins ist hier nicht offenbart.
- Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren aufzufinden, über das 1-Octen auf der Basis von 1,3-Butadien hergestellt werden kann, das ohne den oben genannten Spaltungsschritt auskommt und 1-Octen in guten Ausbeuten und Selektivitäten liefert.

- Es wurde gefunden, das 1-Octen in guter Ausbeute und Selektivität aus einem reduktiven Telomerisationsprozeß mit anschließender Hydrierung erhalten werden kann.

- Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 1-Octen, wobei
- 1,3 Butadien in Gegenwart eines Telomerisationskatalysators und eines Reduktionsmittels zu 1,7-Octadien umgesetzt und
 - das so erhaltene 1,7-Octadien zum 1-Octen hydriert wird.

- Für den Telomerisationsprozess in Schritt a) der vorliegenden Erfindung können sowohl reines 1,3-Butadien als auch Mischungen, die 1,3-Butadien enthalten, eingesetzt werden. Als 1,3-Butadien enthaltende Mischungen kommen vorzugsweise Mischungen von 1,3-Butadien mit anderen C₄-Kohlenwasserstoffen zum Einsatz. Solche Mischungen fallen beispielsweise bei Spalt(Crack)-Prozessen zur Produktion von Ethen an, in denen Raffineriegase, Naphtha, Gasöl, LPG (liquified petroleum gas), NGL (natural gas liquid) usw. umgesetzt werden. Die bei diesen Prozessen als Nebenprodukt anfallenden C₄-Schnitte enthalten je nach Spalt-Verfahren unterschiedliche Mengen an 1,3-Butadien. Typische 1,3-Butadienkonzentrationen im C₄-Schnitt, wie sie aus einem Naphtha-Steamcracker erhalten werden, liegen bei 20 – 70 % 1,3-Butadien.

Die C₄-Komponenten n-Butan, i-Butan, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und i-Buten, die ebenfalls in diesen Schnitten enthalten sind, stören die Umsetzung im Telomerisationsschritt nicht oder nicht wesentlich. Diene mit kumulierten Doppelbindungen (1,2-Butadien, Allen usw.) und Alkine, insbesondere Vinylacetylen, können hingegen als Moderatoren in der
5 Telomerisationsreaktion wirken. Es ist daher vorteilhaft, die C₄-Alkine und gegebenenfalls das 1,2-Butadien vorher zu entfernen. Dies kann, falls möglich, über physikalische Verfahren wie Destillation oder Extraktion erfolgen. Auf chemischem Wege können die Alkine über Selektivhydrierungen zu Alkenen oder Alkanen und die kumulierten Diene zu Monoenen reduziert werden. Verfahren für derartige Hydrierungen sind Stand der Technik und zum
10 Beispiel in WO 98/12160, EP-A-0 273 900, DE-A-37 44 086 oder US 4 704 492 beschrieben.

Als Telomerisationskatalysatoren können homogene, heterogene oder immobilisierte Katalysatoren oder Kombinationen hiervon verwendet werden. In der Literatur ist eine Vielzahl von Katalysatoren für diese Reaktion beschrieben (vgl. A. Behr, „Homogeneous Transition
15 Metal Catalysts“, Aspects of Homogeneous Catalysis, 1984, 5, 3 – 73). Beispielsweise werden Übergangsmetalle aus der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und ihre Komplexe erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt.

Im Rahmen dieser Erfindung wird der Einsatz von Nickel-, Rhodium-, Palladium- und
20 Platinkatalysatoren als Telomerisationskatalysator bevorzugt. Besonders bevorzugt wird dabei der Einsatz von Palladiumkatalysatoren. Es können sowohl Palladium(0) als auch Palladium(II)-Verbindungen im Telomerisationsschritt eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Palladiumverbindungen sind Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-bromid, Palladium(II)-acetat, Palladium(II)-formiat, Palladium(II)-octanoat, Palladium(II)-carbonat,
25 Palladium(II)-sulfat, Palladium(II)-nitrat, Palladium(II)-acetylacetonat, Palladium(II)-alkylsulfonate, Na₂PdCl₄, K₂PdCl₄, Dichlorobis(benzonitril)palladium, Allylpalladiumchlorid, Allylpalladiumacetat, Trisallylpalladium, 1,5-Cyclooctadienpalladium(II)-chlorid, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid, (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)palladium(II)-chlorid. Bei Einsatz von Palladiumhalogeniden muss der Reaktion gegebenenfalls ein
30 Aktivator zugesetzt werden, da freie Halogenidionen die Telomerisationsreaktion inhibieren können. Der Einsatz von Palladium(II)-salzen mit organischen Resten wie Palladiumacetat oder Palladiumacetylacetonat wird daher bevorzugt. Beispiele für Palladium(0)-komplexe umfassen

Komplexe des Palladiums mit Phosphor-, Stickstoff- oder Arsendonoratomen, Alkin-, Alken-, Dienkomplexe und Palladiumcarbenkomplexe. Beispiele für Phosphorliganden sind Phosphine, Phosphite, Phosphonite oder Phosphinite, Beispiele für Stickstoffliganden sind Amine, Nitrile und Pyridine. Konkrete Beispiele sind Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0),
5 Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) und Bis(1,5-cyclooctadien)palladium. Beispiele für an das Palladium koordinierende Carbenliganden sind 1,3-disubstituierte 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidene.

- 10 Die eingesetzte Menge an Telomerisationskatalysator ist abhängig von seiner Aktivität. Prinzipiell kann jede Katalysatormenge eingesetzt werden, die eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet. In homogenkatalysierten Reaktionen, bei denen Edukte, Produkte und ein Übergangsmetallkatalysator gelöst in einer Phase vorliegen, werden in der Regel zwischen 0,1 ppm und 50 000 ppm Metall (bezogen auf die Reaktionsmischung)
15 eingesetzt. Bei Einsatz von Palladiumkatalysatoren werden bevorzugt zwischen 1 ppm und 1 000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 3 ppm und 100 ppm Katalysatormetall eingesetzt.

Wird die Telomerisation in mehrphasigen Systemen durchgeführt (zum Beispiel heterogenkatalysiert oder unter Anwesenheit von zwei flüssigen Phasen, von denen eine den
20 Katalysator enthält), können sich diese Konzentrationsbereiche verschieben. Bei der Telomerisation in mehreren flüssigen Phasen ist es besonders vorteilhaft, wenn Katalysator und Produkt in unterschiedlichen Phasen vorliegen, da dann der Katalysator einfach über eine Phasentrennung abgetrennt werden kann. Oftmals bildet dabei Wasser eine der flüssigen Phasen aus. Es werden beispielsweise aber auch perfluorierte Kohlenwasserstoffe, ionische
25 Flüssigkeiten und überkritisches Kohlendioxid eingesetzt (zu ionischen Flüssigkeiten vgl. P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 3772 - 3789). Die Telomerisation von Butadien mit Wasser in ionischen Flüssigkeiten beschreiben J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. D. Cian, Organometallics 1999, 17, 997 - 1000. Einen Überblick über Wasser als Trägerphase für den Katalysator findet man
30 beispielsweise in B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.) „Aqueous-Phase Organometallic Catalysis“, Wiley-VCH, Weinheim, New-York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998, Seiten 442-446. Besonders vorteilhaft ist es bei Verfahren mit mehreren flüssigen Phasen

ein Telogen einzusetzen, das zusammen mit dem Katalysator in einer Phase vorliegt, die Produkte sich aber hauptsächlich in einer zweiten Phase befinden.

Die Telomerisationskatalysatoren können in aktiver Form in den Prozess eingebracht werden.

- 5 Oft ist es jedoch einfacher, einen Vorläufer (Precursor) einzusetzen, der unter den Reaktionsbedingungen die katalytisch aktive Spezies ausbildet.

- Durch Zugabe von Liganden zur Telomerisationsreaktion kann der Reaktionsverlauf in der Regel erheblich verbessert werden. Es ist daher von Vorteil, Schritt a) des erfindungsgemäßen
10 Verfahrens in Gegenwart der o. g. Metalle und von einem oder mehreren (verschiedenen) Liganden durchzuführen. Prinzipiell sind alle Liganden geeignet, die die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, die Selektivität verbessern, die Katalysatorstandzeit verlängern usw. Beispiele für geeignete Liganden sind Verbindungen mit einem oder mehreren trivalenten Phosphor-, Arsen-, Antimon- oder Stickstoffatomen. Insbesondere geeignet sind
15 Phosphine, Phosphonite, Amine, Nitrile oder Carbene.

Beispiele für Phosphorliganden sind:

- Phosphine wie zum Beispiel Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin,
20 Tris(o-tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tris(1-naphthyl)phosphin, Tribenzylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin, Tris(3-sulfonato-phenyl)-phosphin (Metallsalz), Bis(3-sulfonato-phenyl)phenylphosphin (Metallsalz), (3-sulfonato-phenyl)diphenylphosphin (Metallsalz),
25 Phosphite wie zum Beispiel Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-tert.-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, Tris(2-tert.-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit, Phosphonite wie zum Beispiel Methyldiethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, Phenyldi-
30 phenoxyphosphin, 2-Phenoxy-2H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind,

Phosphinite wie zum Beispiel Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin, Diphenyl(ethoxy)phosphin usw.

- 5 Im Rahmen dieser Erfindung werden auch Phosphoniumsalze als Liganden verstanden. Beispiele für geeignete Phosphoniumsalze und ihren Einsatz in der Telomerisation finden sich unter anderem in EP-A-0 296 550.

- Beispiele für Carbenliganden des Telomerisationskatalysators sind Carbene, bei denen das
10 Carbenkohlenstoffatom an zwei Stickstoffatome gebunden ist, wie beispielsweise in 1,3-disubstituierten 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-ylidenen oder 1,3-disubstituierten 4,5-Dihydro-1H-triazol-5-ylidenen. Auch, gegebenenfalls substituierte, 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidene können als Carbenliganden eingesetzt werden.

- 15 Bei Einsatz von Carbenliganden wird bevorzugt Palladium als Katalysatormetall eingesetzt.

- Das Verhältnis von Ligand zu Metall (Mol/Mol) beträgt normalerweise 0,1/1 bis 500/1, bevorzugt 0,5/1 bis 50/1, besonders bevorzugt 1/1 bis 20/1. Der Ligand kann der Reaktion in Substanz, gelöst oder in Form von Metallkomplexen zugeführt werden. Zusätzlicher Ligand
20 kann der Reaktion zu jedem Zeitpunkt und an beliebiger Stelle im Reaktor in Substanz, als Lösung oder in Form eines Metallkomplexes zugeführt werden.

- Die Reaktion wird in Gegenwart von Reduktionsmitteln durchgeführt. Bevorzugte Reduktionsmittel sind Wasserstoff, Ameisensäure und/oder Formiate. Die Reduktionsmittel
25 sind keine Nucleophile bzw. Telogene in der Telomerisationsreaktion.

- Beispiele für Formiate sind Ammoniumformiat, organische Salze wie Triethylamoniumformiat, Trimethylamoniumformiat, Tripropylamoniumformiat und Alkali- und Erdalkalimetallsalze wie Lithiumformiat, Natriumformiat, Kaliumformiat, Magnesiumformiat und Calciumformiat.
30 Die Formiate können in Substanz oder in gelöster Form der Reaktion zugesetzt werden oder in situ dargestellt werden. So sind die Alkalimetallformiate aus der Reaktion von Ameisensäure mit den Metallhydroxiden darstellbar, können aber auch aus Metallhydroxiden und

Kohlenmonoxid dargestellt werden. Als Kohlenmonoxidquelle können Kohlenmonoxid enthaltene Gase, beispielsweise Synthesegas (H_2/CO -Gemisch), eingesetzt werden.

5 Zur Bildung eines Mols 1,7-Octadien aus zwei Molen Butadien wird ein Mol Ameisensäure bzw. Formiat benötigt (Stöchiometrie der Reaktion). Je nach Reaktionsführung kann die gesamte Menge und gegebenenfalls ein Überschuss an Reduktionsmittel vollständig zu Reaktionsbeginn zugegeben werden. Alternativ kann man das Reduktionsmittel im Verlauf der Reaktion zudosieren.

10 Das Verhältnis Ameisensäure bzw. Formiat zu 1,3-Butadien im Reaktor liegt daher bevorzugt zwischen 100/1 und 1/100, besonders bevorzugt 10/1 bis 1/10.

Wird Wasserstoff als Reduktionsmittel eingesetzt, beträgt der Partialdruck 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Der Wasserstoff kommt in reiner Form oder in Mischungen mit anderen
15 Gasen, beispielsweise Kohlendioxid oder Stickstoff, zum Einsatz.

Es ist möglich, mehrere Reduktionsmittel nebeneinander einzusetzen, beispielsweise Ameisensäure und Wasserstoff.

20 Oftmals ist es vorteilhaft, die Telomerisationsreaktion in Gegenwart von Basen durchzuführen. Beispiele für geeignete Basen sind Metallhydroxide, insbesondere Alkalimetallhydroxide und Erdalkalimetallhydroxide, Metallcarbonate und Metallhydrogencarbonate, insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und Alkali- und Erdalkalimetallhydrogencarbonate, Hydroxide quartärer Ammonium- oder Phosphoniumionen, Alkoholate, Alkoxide, Enolate,
25 Phenolate, Metallsalze von Carbonsäuren, Metallamide wie zum Beispiel Natriumamid oder Lithiumdiethylamid, Alkalimetallborhydride, Alkalimetallaluminiumhydride und organische Stickstoffbasen, insbesondere Amine wie zum Beispiel Triethylamin, Pyridin oder Trioctylamin. Auch Kohlendioxid kann als Base eingesetzt werden.

30 Die Menge an eingesetzter Base, die der Telomerisationsreaktion zugesetzt wird, ist stark abhängig von der Art der eingesetzten Base. Bei Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren werden normalerweise 0 bis 50 000 Mol Base pro Mol Übergangsmetall eingesetzt, bevorzugt

0,5 bis 5 000, besonders bevorzugt 0,5 bis 500 Mol Base pro Mol Übergangsmetall. Es ist auch möglich, mehrere Basen auf einmal einzusetzen.

- Für die Durchführung von Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Zusatz
5 anderer Hilfsstoffe Vorteile bringen, beispielsweise der Einsatz von Inhibitoren, die die Polymerisation des Butadiens unterdrücken. Derartige Inhibitoren sind normalerweise auch im kommerziellen, (stabilisierten) reinen 1,3-Butadien enthalten. Ein Standardstabilisator ist beispielsweise tert.-Butylbrenzkatechol.
- 10 Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ohne Lösemittel oder unter Zusatz von Lösemitteln durchgeführt werden. Die eingesetzten Lösemittel sollten dabei weitgehend inert sein. Geeignete Lösemittel sind unter anderem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel C_3 - C_{20} -Alkane, Mischungen niederer oder höherer Alkane (C_3 - C_{20}), Cyclohexan, Cyclooctan, Ethylcyclohexan, Alkene und Polyene,
15 Vinylcyclohexen, 1,3,7-Octatrien, die C_4 -Kohlenwasserstoffe aus Crack- C_4 -Schnitten, Benzol, Toluol und Xylol; polare Lösemittel wie zum Beispiel tertiäre und sekundäre Alkohole, Amide wie zum Beispiel Acetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid, Nitrile wie zum Beispiel Acetonitril und Benzonitril, Ketone wie zum Beispiel Aceton, Methylisobutylketon und Diethylketon, Carbonssäureester wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Ether wie
20 beispielsweise Dipropylether, Diethylether, Methyl-tert.-butylether (MTBE), Dimethylether, Methyloctylether, 3-Methoxyoctan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol, Alkyl- und Arylether von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Polyethylenglykol und andere polare Lösemittel wie zum Beispiel Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat und Propylencarbonat. Auch Wasser kann als Lösemittel eingesetzt werden. Die Lösemittel kommen allein oder als Mischungen
25 verschiedener Lösemittel zum Einsatz.

Schritt a) der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt, da Sauerstoff sich nachteilig auf die Stabilität der Katalysatorsysteme auswirkt.

- Die Temperatur, bei der die Telomerisationsreaktion ausgeführt wird, liegt zwischen 10 °C und
30 200 °C, bevorzugt zwischen 40 °C und 150 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 °C und 110 °C. Der Reaktionsdruck beträgt 1 bar bis 300 bar, bevorzugt 1 bar bis 120 bar, besonders bevorzugt 1 bar bis 64 bar und ganz besonders bevorzugt 1 bar bis 20 bar.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es nicht notwendig, einen vollständigen Umsatz des Butadiens in der Telomerisationsreaktion zu erreichen. Der Umsatz des Butadiens liegt daher bevorzugt zwischen 5 % und 100 %, besonders bevorzugt zwischen 50 % und 100 %, ganz besonders bevorzugt zwischen 80 % und 100 %.

5

Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden und ist nicht auf den Einsatz bestimmter Reaktortypen begrenzt. Beispiele für Reaktoren, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann, sind Rührkesselreaktor, Rührkesselkaskade, Strömungsrohr und Schlaufenreaktor. Auch Kombinationen verschiedener
10 Reaktoren sind möglich, beispielsweise ein Rührkesselreaktor mit nachgeschaltetem Strömungsrohr.

Die bei der Reaktion entstehende Reaktionswärme wird nach bekannten Verfahren abgeführt, beispielsweise durch interne oder externe Kühler. Konkret kann dies den Einsatz von Rohrbündelreaktoren, Reaktoren mit Kühlfingern, Kühlschlangen oder -platten oder die
15 Kühlung eines Rückführungsstroms (Reaktoren mit Kreislauf, Recycling), bedeuten.

Der in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Telomerisationskatalysator kann nach der Telomerisationsreaktion zurückgewonnen und ganz oder teilweise für weitere Telomerisationsreaktionen eingesetzt werden (vgl. EP-A-0 218 100). Die Abtrennung des
20 Katalysators kann beispielsweise über eine Destillation, Extraktion, Fällung oder Adsorption erfolgen. Liegt der Katalysator ganz oder teilweise in einer zweiten Phase vor, kann die Trennung einfach durch Trennung der Phasen erfolgen.

Es ist auch möglich, dass der Katalysator vor der Abtrennung oder während der Abtrennung
25 modifiziert wird. Dies gilt analog für die vollständige oder teilweise Rückführung in den Prozess, der ebenfalls eine Modifikation des Katalysators vorgeschaltet werden kann. Beispielsweise wird in US 4 146 738 ein Verfahren beschrieben, bei dem vor der Katalysatorabtrennung der Katalysator durch Hilfsstoffe stabilisiert wird. Nach der Trennung von den anderen Produkten erfolgt eine Aktivierung und Rückführung in den Prozess.

30

Alternativ kann der Katalysator nach der Reaktion auch anderweitig aufgearbeitet werden (vgl. WO 90/13531, US 5 254 782).

Das nach Schritt a) erhaltene 1,7-Octadien wird in Schritt b) hydriert.

Die Hydrierung kann als Flüssig- und/oder Gasphasenhydrierung oder in Kombination dieser Techniken erfolgen und sie kann in einem oder mehreren Schritten erfolgen wie beispielsweise in einer Vor- und einer Endhydrierung.

Die Hydrierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Als Reaktoren können die bekannten Standards für Hydrierungen eingesetzt werden, beispielsweise Tricklebed-Reaktoren. Die bei der Reaktion entstehende Reaktionswärme wird nach bekannten Verfahren abgeführt, beispielsweise durch interne oder externe Kühler. Konkret kann dies den Einsatz von Rohbündelreaktoren, Kühlfingern, Kühlschlangen oder -platten oder die Kühlung eines Rückführungsstroms (Reaktoren mit Kreislauf, Recycling), bedeuten.

Die Hydrierung wird katalysiert durchgeführt. Es können dabei sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Beispielsweise kann der Katalysator mindestens ein Element der VIII. Nebengruppe enthalten. Optional können auch weitere Übergangsmetalle als Katalysatoren für diese Hydrierung eingesetzt werden, insbesondere Kupfer, und/oder Chrom ggf. mit mindestens einem der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems.

Bei Einsatz von homogenen Katalysatoren werden neben dem Katalysatormetall zusätzliche Liganden eingesetzt. Geeignete Liganden sind beispielsweise Verbindungen des dreiwertigen Phosphors (zum Beispiel Phosphine oder Phosphite), Verbindungen des dreiwertigen Arsens oder Antimons, Stickstoffverbindungen (zum Beispiel Amine, Pyridine, Nitrile), Halogenide, Kohlenmonoxid und Cyanid.

25

Bei heterogenen Katalysatoren können die oben genannten Metalle mit anderen Metallen oder Moderatoren modifiziert sein. So werden zum Beispiel heterogene Palladiumkatalysatoren oftmals durch Zusatz von Schwefel oder Kohlenmonoxid in ihrer Aktivität und Selektivität modifiziert. Kupfer-Katalysatoren wird oftmals ein Anteil an Chrom zugesetzt.

30

Der Einsatz von geträgerten Katalysatoren ist in der Regel vorteilhaft, da geringere Metallmengen benötigt werden und über die Beschaffenheit des Trägers zusätzlich die

Eigenschaften des Katalysators beeinflusst werden können. Als Trägermaterialien haben sich beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Silizium-Aluminium-Oxid, Bariumcarbonat, Bariumsulfat und Kieselgur bewährt.

- 5 Die Hydrierungen werden bei Temperaturen von 0 bis 400 °C, bevorzugt zwischen 20 und 200 °C durchgeführt. Der Druck liegt dabei zwischen 0,01 und 300 bar, bevorzugt zwischen 0,1 und 125 bar, besonders bevorzugt zwischen 1 und 64 bar.

- Die Hydrierung in der Flüssigphase, egal ob homogen oder heterogen katalysiert, kann ohne
10 oder in Gegenwart von zusätzlichen Lösemitteln durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Lösemittel sind aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise C₃-C₁₆-Alkane, Mischungen niederer oder höherer Alkane (C₃-C₂₀), Cyclohexan, Cyclooctan und Ethylcyclohexan; Alkohole wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, Isononanol und Isotridecanol; Polyole wie beispielsweise
15 Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol; Carbonsäureester wie beispielsweise Essigsäureethylester; Ether wie beispielsweise Dipropylether, Diethylether, Dimethylether, Methyl-tert.-butylether, Methyloctylether, 3-Methoxyoctan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Alkylether von Ethylenglykol, Diethylenglykol und Polyethylenglykol; Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Wasser. Die Lösemittel kommen
20 allein oder auch als Mischungen verschiedener Lösemittel zum Einsatz.

- Bei der Hydrierung in der Flüssigphase können auch mehrere flüssige Phasen vorliegen. Dieses Verfahren ist besonders vorteilhaft, wenn Katalysator und Produkt in unterschiedlichen Phasen
25 vorliegen, da dann der Katalysator einfach über eine Phasentrennung abgetrennt werden kann. Oftmals bildet dabei Wasser eine der flüssigen Phasen aus. Es werden beispielsweise aber auch perfluorierte Kohlenwasserstoffe, ionische Flüssigkeiten und überkritisches Kohlendioxid eingesetzt (zu Ionischen Flüssigkeiten vgl. P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 3772 - 3789). Einen Überblick über Wasser als Trägerphase für den Katalysator
30 findet man beispielsweise in B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.) „Aqueous-Phase Organometallic Catalysis“, Wiley-VCH, Weinheim, New-York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998, Seiten 352-361.

Bei den Hydrierungen in der Gashase können neben Wasserstoff und Substrat noch andere Gase anwesend sein. Beispielsweise können Stickstoff und/oder Argon, aber auch unter den Hydrierbedingungen gasförmige Alkane wie beispielsweise Methan, Propan oder Butan zugesetzt werden oder bereits im Hydriergas vorhanden sein.

5

Die Hydrierung in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich, semi-kontinuierlich oder diskontinuierlich (batchweise) erfolgen. Bevorzugt wird die kontinuierliche Verfahrensführung.

- 10 Vorzugsweise wird in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein möglichst vollständiger Umsatz des 1,7-Octadiens angestrebt. Es ist aber auch möglich, die Reaktion nach einem Teilumsatz des 1,7-Octadiens von bis zu 70 %, bevorzugt bis zu 50 %, besonders bevorzugt bis zu 30 %, ganz besonders bevorzugt bis zu 20 % abubrechen. Durch einen partiellen Umsatz kann die Selektivität der Hydrierung erheblich gesteigert werden.

15

Hauptnebenprodukt bei der Hydrierung des 1,7-Octadiens zum 1-Octen ist n-Octan, daneben entstehen, stark abhängig vom eingesetzten Katalysator, Octene und Octadiene die neben terminalen auch innenständige Doppelbindungen aufweisen.

- 20 Die Abtrennung des 1-Octens aus dem Austrag der Hydrierung erfolgt durch Destillation. Wird nur ein Teil des 1,7-Octadiens in der Hydrierung umgesetzt, wird zudem das restliche 1,7-Octadien oder eine 1,7-Octadien reiche Fraktion ganz oder teilweise abgetrennt und bevorzugt in den Schritt b (Hydrierung) des Verfahrens zurückgeführt.

- 25 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene 1-Octen kann als Comonomer in Polymerisationsreaktionen von Ethen oder Propen verwendet werden.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Polyolefine, erhalten durch Copolymerisation mindestens eines Olefins mit dem durch das beschriebene Verfahren
30 erhaltenen 1-Octen.

Bevorzugte Polyolefine sind Polypropylen und Polyethylen (d. h. als Olefin werden Ethen und Propen eingesetzt). Der Anteil des erfindungsgemäßen 1-Octens beträgt bevorzugt 1-35%.

Die genannten Polyolefine können auch weitere Monomere, z. B. EPDM, enthalten, bzw. miteinander copolymerisiert (Ethylen-, Propylen-Copolymer) werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne den Schutzzumfang einzuschränken.

Beispiele

10 Beispiel 1 - Telomerisation

In einem 3-Liter Autoklav (Firma Büchi) wurden 186 g Ameisensäure, 400 g N-Methylpyrrolidon, 437 g 1,3-Butadien, 1,3 g Palladiumacetat und 3.0 g Triphenylphosphin unter Schutzgas vorgelegt. Der Autoklav wurde auf 75 °C aufgeheizt und der Reaktionsverlauf durch gaschromatographische Analyse von regelmäßig entnommenen Proben verfolgt. Nach 120 Minuten wurde der Versuch durch Herunterkühlen auf Raumtemperatur beendet. Laut GC Analyse hatten sich 89 % des 1,3-Butadiens umgesetzt, die Selektivität zum 1,7-Octadien betrug 91,3 %.

Das 1,7-Octadien wurde destillativ von den übrigen Komponenten getrennt.

20

Beispiele 2-4 –heterogen katalysierte Hydrierung

Die Hydrierungen wurden in einem 1000 ml Autoklav der Firma Büchi durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch auf einer CP-Wax 52-Säule der Fa. Chrompack analysiert. Als Katalysator eingesetzt wurde der Katalysator H 14163, hergestellt von der Degussa AG. Seine Eigenschaften sind durch den Hersteller wie folgt beschrieben:

30	Ru-Anteil	1 Gew.-%
	Träger	Alcoa F 1 (AlO(OH), Al(OH) ₃)
	Form	Granulate
	Durchmesser	1,6 mm
	Schüttdichte	0,93 – 1,09 g/cm ³

BET-Oberfläche	245 m ² /g
Spez. Porenvolumen	0,31 m ² /g

Beispiel 2

5 10 g des Katalysators H14163 wurden in einem Katalysatorkörbchen eines 1000ml-Druckreaktors vorgelegt und mit 438 g flüssigem 1,7-Octadien aus Beispiel 1 versetzt. Die Hydrierung des 1,7-Octadien erfolgte mit reinem Wasserstoff bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 40 °C. Nach 30 Stunden war die maximale Ausbeute an 1-Octen von 41,6 % erreicht. Als Nebenprodukte hatte sich hauptsächlich Octan gebildet (26,8 %). Als
10 weitere Nebenprodukte wurden in geringen Mengen auch 2-, 3- und 4-Octen, mit einer Selektivitäten 1,7 %, gebildet. Nach 95 Stunden war das 1,7-Octadien komplett zu Octan hydriert.

Beispiel 3

15 10 g des Katalysators wurden in dem Katalysatorkörbchen eines 1000ml-Druckreaktors vorgelegt und mit 438 g flüssigem 1,7-Octadien aus Beispiel 1 versetzt. Die Hydrierung des 1,7-Octadien erfolgte mit Wasserstoff, der 11ppm CO enthielt, bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 40 °C. Nach 53 Stunden war die maximale Ausbeute an 1-Octen von 40,1 % erreicht. Als Nebenprodukte hatte sich hauptsächlich Octan gebildet (26,5 %). Als
20 weitere Nebenprodukte wurden in geringen Mengen auch 2-, 3- und 4-Octen, mit einer Selektivität von <2 %, gebildet.

Beispiel 4

10 g des Katalysators wurden in dem Katalysatorkörbchen eines 1000 ml-Druckreaktors
25 vorgelegt und mit 438 g flüssigem 1,7-Octadien aus Beispiel 1 versetzt. Die Hydrierung des 1,7-Octadien erfolgte mit reinem Wasserstoff bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 60 °C. Nach 31 Stunden war die maximale Ausbeute an 1-Octen von 39,7 % erreicht. Als Nebenprodukte hatte sich hauptsächlich Octan gebildet (26,3 %). Als weitere Nebenprodukte wurden in geringen Mengen auch 2-, 3- und 4-Octen, mit Selektivitäten von 3,3
30 %, gebildet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Octen,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass
a) 1,3 Butadien in Gegenwart eines Telomerisationskatalysators und eines
Reduktionsmittels zu 1,7-Octadien umgesetzt und
b) das so erhaltene 1,7-Octadien zum 1-Octen hydriert wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Telomerisationskatalysator eine Nickel-, Rhodium-, Palladium- und/oder
Platinverbindung eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Telomerisationskatalysator eine Nickel-, Rhodium-, Palladium- und/oder
Platinverbindung und mindestens ein Ligand eingesetzt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Telomerisationskatalysator als Ligand Phosphine, Phosphinite, Phosphite,
Phosphonite, Amine, Nitrile oder Carbene enthält.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche bis 1,4
dadurch gekennzeichnet,
dass als Reduktionsmittel Ameisensäure, Formiate, und/oder H₂ eingesetzt werden.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydrierung des 1,7-Octadiens an einem heterogenen Katalysator durchgeführt
wird, der mindestens ein Element der VIII. Nebengruppe des Periodensystems enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydrierung des 1,7-Octadiens an einem homogenen Katalysator durchgeführt wird, der ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems enthält.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hydrierung des 1,7-Octadiens bis zu einem Umsatz von 70 % durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das nicht umgesetzte 1,7-Octadien ganz oder teilweise abgetrennt und ganz oder teilweise in die Hydrierung zurückgeführt wird.
- 15 10. Polyolefin, erhältlich durch Copolymerisation mindestens eines Olefins mit 1-Octen, erhalten durch das Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 9.
11. Polyolefin nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass als Olefin Ethen oder Propen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No

PCT/EP 02/10579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C11/02 C07C2/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 621 288 A (OCCIDENTAL CHEM CO) 26 October 1994 (1994-10-26) claims 1-6	10,11
A	EP 0 012 472 A (SHELL INT RESEARCH) 25 June 1980 (1980-06-25) cited in the application the whole document	1
A	WO 92 10450 A (DOW BENELUX) 25 June 1992 (1992-06-25) cited in the application the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2002

Date of mailing of the international search report

19/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10579

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0621288	A	26-10-1994	US 5444133 A	22-08-1995
			CA 2119620 A1	23-10-1994
			CN 1093717 A	19-10-1994
			EP 0621288 A2	26-10-1994
EP 0012472	A	25-06-1980	US 4229605 A	21-10-1980
			DE 2965830 D1	11-08-1983
			EP 0012472 A1	25-06-1980
			JP 1052371 B	08-11-1989
			JP 1583193 C	22-10-1990
			JP 55081819 A	20-06-1980
WO 9210450	A	25-06-1992	CA 2097297 A1	14-06-1992
			WO 9210450 A1	25-06-1992
			DE 69020586 D1	03-08-1995
			DE 69020586 T2	11-04-1996
			EP 0561779 A1	29-09-1993
			ES 2074256 T3	01-09-1995
			JP 6506189 T	14-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I les Aktenzeichen

PCT/EP 02/10579

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C11/02 C07C2/74

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 621 288 A (OCCIDENTAL CHEM CO) 26. Oktober 1994 (1994-10-26) Ansprüche 1-6	10,11
A	EP 0 012 472 A (SHELL INT RESEARCH) 25. Juni 1980 (1980-06-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	WO 92 10450 A (DOW BENELUX) 25. Juni 1992 (1992-06-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In ☐ nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10579

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0621288	A	26-10-1994	US 5444133 A	22-08-1995
			CA 2119620 A1	23-10-1994
			CN 1093717 A	19-10-1994
			EP 0621288 A2	26-10-1994
EP 0012472	A	25-06-1980	US 4229605 A	21-10-1980
			DE 2965830 D1	11-08-1983
			EP 0012472 A1	25-06-1980
			JP 1052371 B	08-11-1989
			JP 1583193 C	22-10-1990
			JP 55081819 A	20-06-1980
WO 9210450	A	25-06-1992	CA 2097297 A1	14-06-1992
			WO 9210450 A1	25-06-1992
			DE 69020586 D1	03-08-1995
			DE 69020586 T2	11-04-1996
			EP 0561779 A1	29-09-1993
			ES 2074256 T3	01-09-1995
			JP 6506189 T	14-07-1994